

03/80/11-101
-05

⑬日本国特許庁(JP)
⑭公開特許公報(A)

⑪特許出願公開
昭54—72468

⑤Int. Cl.²
H 05 K 1/16
H 05 K 3/02

識別記号 ⑥日本分類
59 G 403
59 G 41

庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)6月9日
6370—5F
7638—5F

発明の数 1
審査請求 有

(全 7 頁)

④抵抗付きプリント回路基板

⑨特 願 昭52—140525
⑩出 願 昭52(1977)11月21日
⑫発 明 者 角橋武
茨木市下穂積1丁目1番2号

日東電気工業株式会社内
⑬発 明 者 三宅康文
茨木市下穂積1丁目1番2号
日東電気工業株式会社内
⑭出 願 人 日東電気工業株式会社
茨木市下穂積1丁目1番2号

明 細 書

1. 発明の名称

抵抗付きプリント回路基板

2. 特許請求の範囲

(1) 絶縁支持体の少くとも片面に抵抗膜を内側に
して高導電材料層が被合されている回路基板にお
いて、抵抗膜がスズ—ニッケル合金からなること
を特徴とする抵抗付きプリント回路基板。

(2) 抵抗膜が約50乃至85重量%好ましくは
64乃至70重量%のスズを含む合金からなる特
許請求の範囲第1項記載の抵抗付きプリント回路
基板。

(3) 抵抗膜がスズ—ニッケル合金メッキにより設
けられている特許請求の範囲第1項記載の抵抗付
きプリント回路基板。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、プリント抵抗回路板の製作に有用な
抵抗付きプリント回路基板に関するものである。

抵抗体を内蔵するプリント回路基板は、一般に
絶縁支持体と該支持体上に被合された抵抗材料層、

及び該抵抗材料層に被合された銅箔の如き高導電
材料層からなる積層体の形態で提供され、プリン
ト抵抗回路の製作に際しては、目的とする回路の
パターンに従って絶縁領域(支持体上に全層が除
去される)、抵抗領域(高導電材料層が除去され
る)並びに導体領域(各々の層も除去されない)
が、サブトラクティブ法(マスク—エッチング法)
により形成されている。

而して、当該技術分野における抵抗材料は、カ
ーボン系の抵抗材料が一般的であるが、近時金属
膜を利用したものとしてリンを含む電気メッキ
ニッケルの使用(特開昭48—73762号)、或は各
種の二元系合金の使用(特開昭50—71513号)
が提案されている。しかし、上記提案に係る金属
や合金は、プリント抵抗回路用の抵抗材料として
は特性並びに作業性の面で種々の問題があること
が判明した。

この種の金属薄膜抵抗の場合、膜厚を薄くするこ
とによりシート抵抗の高い膜を得ることが出来る
が、一般に膜厚を薄くして行くと金属膜のミクロ

的な均一性、所謂平滑性（レベリング）が実質的に失われ一定のシート抵抗が得られない膜厚の限度がある。例えば、現在工業的に採用されているニッケル—リン電気メッキ膜の場合、数百Å程度が膜厚の限度で、得られるシート抵抗は約100Ω/□程度であつて、更に高いシート抵抗の膜を得ることは困難である。

一方、金属薄膜抵抗としての金属膜は、銅箔の如き高導電材料層に対して全面に渡つて均一な膜であることが特に望まれるが、この金属膜のマクロ的な均一性所謂均一電導性は、上記ニッケル—リン電気メッキ膜ではあまり良好ではなく、銅箔周辺部の膜厚で中央部より厚くなり、従つて周辺部のシート抵抗が低くなつて、実質的に均一なシート抵抗の得られる有効面積が40～60%に過ぎず、材料コスト及び加工コストの面で看過出来ない欠点がある。

更に、この電気メッキ膜からなる抵抗膜はプリント回路基板からサブトラティブ法により抵抗回路板を形成する加工工程においても重大な欠陥を有

洗浄除去して抵抗回路板が得られる。

上記工程において、抵抗パターン領域に相当する形状の銅箔をエッチング除去する際、使用するエッチング液に対して抵抗膜の材質は安定で、全く或は殆んどエッチングされないことが必須条件となる。

ところで、上記ニッケル—リン膜は高導電材料層として最も一般的な銅箔とのエッチング選択性が一般に悪く、銅箔のエッチングを行なう際、部分的に表面からエッチングされ抵抗値が大幅に増加し、希望する抵抗値をオーバーしてはづれてしまい、抵抗素子を安定に製作することが困難である。

又、上述した如く各種の二元系合金が提案されているが、これは単一成分のメッキ膜よりも合金メッキ膜の方が一般に高い抵抗値が得られ易い等の理由によるものであるが、上記のニッケル—リン膜以外は工業的に採用されるに至っていない。この理由は、合金メッキの一般的な傾向として、銅板、銅板等の外観、耐食性、機械的特性の付与を目的とする一般用途には特に問題はないが、

特開昭54-72468(2)

している。この種のプリント回路基板からの抵抗回路板の製作は、下記の如き加工工程を経て行なわれる。

該基板の銅箔表面をフォトリソで被覆後、導体及び抵抗の組合せパターン（導体領域と抵抗領域に相当するパターンの両方が付いた）のフォトリソマスクを介して露光し、現像して、このパターン領域にレジストを残し、レジスト被覆されていない領域の銅箔をエッチング除去し、更に露出した抵抗膜を専用のエッチング液にてエッチング除去する。その下から絶縁支持体の面が現われる。次に剥離液にて残存するレジストを洗浄して除去する。

更に、新たにフォトリソで被覆後、導体パターンのフォトリソマスクを介して露光し、現像して、導体パターン領域にレジストを残し、レジスト被覆されていない領域の銅箔（抵抗パターン領域に相当する形状の銅箔）をエッチング除去する。その下から抵抗パターン領域に相当する抵抗膜の面が現われる。次に剥離液にて残存するレジストを

合金メッキ膜を金属薄膜抵抗として採用するには前記の均一電導性、平滑性、エッチング選択性等のバランスをとりにくいことの他に、抵抗値のバラツキのない一定組成の合金メッキ膜をメッキ浴から安定に製造することが非常に困難であることに基因している。

例えば、上記の特開昭50-71513号に記載の二元系合金の一つであるニッケル—モリブデン合金メッキの場合、ニッケル及びモリブデン浴組成が1/1（Mo/Ni原子比；塩化ニッケル0.25 mol/l及びモリブデン酸ナトリウム0.25 mol/l）のメッキ浴から得られる合金メッキ膜の組成は、電流密度の広い範囲にわたつて0.15/1（Mo/Ni原子比）程度で、モリブデン低濃度に偏つており、メッキ操作時間と共にメッキ浴組成が変動して来る。つまり長時間にわたつて膜組成の安定なメッキを行なうことが実質的に困難である。

抵抗素子の如き高性能が要求されるメッキ膜では、メッキ膜の膜厚及び組成の変動によりその特性が微妙に変化することを考慮しなければならな

い。前記公報に記載の他の二元系合金の組成について、各組成の数値をかかげることは控えるが、これらの二元系で一定組成の合金メッキ膜を安定して製造することは非常に困難を伴う。

本発明者等は、上述の技術的欠点並びに困難性を解決すべく種々研究検討の結果、抵抗膜材料としてスズ-ニッケル合金を用いることにより、金属薄膜抵抗としての均一電導性、平滑性、エッチング選択性、合金メッキ組成の安定性等の特性が顕著であるという述くべき事実を見出し、本発明を完成するに至ったものである。

スズ-ニッケル合金をメッキ手段により銅箔の如き高導電材料層に設ける場合、他の合金メッキと異なる著しい特徴は、メッキ浴中の金属イオンの濃度比が変化しても、合金メッキ膜の組成に与える影響が非常に少ないことである。一般に合金メッキ浴では、長時間のメッキにより、浴中の金属イオンの濃度比が変化しても陽極の溶解量がこの変化量を補えないため、合金メッキ膜の組成が変動して来ることは前述した通りである。

定して製作出来る特徴の他に、金属薄膜抵抗として欠くことの出来ない重要な特徴を有している。

該メッキ膜は薄膜化が可能で、膜厚を薄くしても約100Å程度でもミクロ的な均一性(平滑性)が失われず、約300~400Ω/□の高いシート抵抗の膜を製作出来る優れた平滑性を有しているのである。勿論、膜厚を厚くすることも可能で、一般に膜厚約70~2000Åの範囲で使用される。又、該メッキ膜は均一電導性が非常に良好であるため、銅箔等の高導電材料層に対して均一な膜厚が広い面積(実質的に75~85%)にわたって得られ易く、材料コスト及び加工コストの面で非常に有利である。

更に、高導電材料として最も一般的な銅とのエッチング選択性も、通常のエッチング液に対して著しく高いという有意性を有している。

例えば、現在工業的に採用されている高導電材料層及び抵抗膜を各々銅箔及びニッケル-リン合金メッキ膜とするプリント回路基板の加工では、銅腐食エッチング液としてアンモニアキレート系

特開昭54-72468(3)

ところでスズ-ニッケル合金メッキの場合、メッキ浴組成の非常に広い範囲にわたって、スズとニッケルとの等原子の組成に略相当するメッキ膜が得られる。スズの原子量118.7、ニッケルは58.7であるから、合金の重量比はそれぞれ約67% (64~70%)及び約33% (30~36%)に保つことが出来る。これらの実質的に等原子の合金組成は、特にフッ化ナトリウムや酸性フッ化アンモニウム等を用いた所謂フッ化物浴において得られ易く、これはNiSn Fe Coの組成の形成を経てメッキされるためと考えられる。

又、比較的新しいタイプであるが、腐食性の上記フッ化物浴に替って、ピロリン酸カリ等を用いたピロリン酸浴を使用することにより、共析相の共存によりメッキ浴組成の広い範囲にわたり、実質的に等原子の合金組成からなるメッキ膜を得ることが出来る。

以上のように、スズ-ニッケルメッキ膜は合金組成が安定して得られ易いため、膜厚を調整することにより、一定のシート抵抗を有する抵抗膜を安

(例えばシフアレイ社製ニートラエフV-1)を用いる場合、銅の適正腐食時間よりも50%過剰にエッチングを続けると、ニッケル-リンメッキ膜の適正シート抵抗が25Ω/□のもので28Ω/□(11%増加)程度となり、又100Ω/□のもので125Ω/□(25%増加)程度に増加する。これは露出したニッケル-リンメッキ膜がその表面より銅腐食用のエッチング液により腐食が進むためである。そのため抵抗値のバラツキを発生させ歩留低下の原因になる。クロム-硫酸系エッチング液では、アンモニアキレート系に比して、抵抗値の上昇は若干緩和されるが本質的な欠陥は避けられず、又公害防止対策上このエッチング液の使用は出来るだけ控えることが望まれる。

而して、本発明に使用されるスズ-ニッケル合金メッキ膜は、シート抵抗20~450Ω/□の範囲のものについて、アンモニアキレート系のエッチング液を使用して、銅の適正腐食時間を2倍にしても、シート抵抗増加率は1~2%程度に抑えることが出来、加工工程における抵抗値上昇による

不良の発生を実質的に防ぐことが出来る。

本発明に係る抵抗付きプリント回路基板は、例えば次のようにして製造される。先ず、高導電材料層の片面全体がマスキング用接層シート或はインク等により被覆され、次いで他面に抵抗膜として前述のスズ-ニッケル合金メッキ膜を形成する。然るのち、マスキング用接層シート等の被覆を剥離して、抵抗膜側に絶縁支持体を熱接合、接層剤等で接合することによって得られる。この回路基板からのプリント抵抗回路板の形成は、既述の如き常法に従い加工され、回路形成後必要により抵抗パターン領域の抵抗膜の表面を液状或はフィルム状のカバーコートにより保護被覆して完成する。

本発明の抵抗付きプリント回路基板を構成する高導電材料層としては、銅箔の他にアルミニウム箔、錫メッキ銅箔、亜鉛箔及び銀箔等が用いられる。

抵抗膜の材質がスズ-ニッケル合金からなることが、本発明の最も重要な点であり、該合金は高導電材料層に対して本質的にメッキ手段により設

合金中のスズとニッケルの組成割合は、スズが50～85重量%の場合に、抵抗膜としての特性が良好であること、均一電着性及び平滑性に好結果を与えること、並びに銅箔類とのエッチング選択性が高いことから推奨されるが、特にスズとニッケルが実質的に等原子比の合金組成、即ちスズ64～70重量%を含む合金組成は、上記理由の他に抵抗値の管理が容易で一定のシート抵抗を有する抵抗膜を安定して製作出来るため、特に好ましい。

絶縁支持体としては、エポキシ樹脂-ガラスクロス、ポリエステル-ガラスクロス、ポリイミド-ガラスクロス、ポリアミドイミド-ガラスクロス、フェノール樹脂-紙及びエポキシ樹脂-紙等の覆層板、ポリイミド、ポリエステル、ポリアミドイミド、可撓性のエポキシ樹脂-ガラスクロス及び可撓性のポリアミド-紙等の可撓性絶縁シート又はフィルム、更にヒートシンクとしてアルミニウム板や鉄板を接合した（抵抗パターン膜が結合される面とは反対側の面に接合される）上記の

特開昭54-72468(4)

けられる。スズ-ニッケル合金メッキは、還元剤としてヒドラジン水和物や次亜リン酸ソーダ等を用いる化学メッキ法、或はフッ化ナトリウムや酸性フッ化アンモニウム等を用いるフッ化物浴、及びピロリン酸第一スズやピロリン酸カリ等を用いるピロリン酸浴等からの電気メッキ法により行われる。

メッキ手段としては、膜厚及び組成を最も制御し易い電気メッキ法を用いるのが有利である。ピロリン酸浴は析出組成をかなり容易に変えられる特徴があり、フッ化物浴からは前述した通り、メッキ浴組成の広い範囲にわたって実質的にスズとニッケルとの等原子の合金組成が得られる特徴があり、特に安定して、緻密に一定組成が保たれる必要のある抵抗膜用に適している。

しかし、ピロリン酸浴は適当な共析剤の共存により、フッ化物浴の場合と同様に浴組成の広い範囲にわたって実質的に等原子の合金組成のメッキ膜を与えること、並びにフッ化物浴と比較して腐食性でないことから推奨される。

各種絶縁性の回路板及びシート又はフィルム類が用いられる。

又、絶縁支持体として、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドイミド、ポリイミド及びゴム等の樹脂やゴム類を接層剤として設けたセラミック板、ガラス板等の無機質の材料も使用することが出来る。

以上の説明では簡略のため、絶縁支持体の片面に抵抗膜及び高導電材料層が接合されている構造について述べてきたが、本発明に係る抵抗付きプリント回路基板は、構造的改革、変更が可能であって、例えば絶縁支持体の両面に抵抗膜及び高導電材料層が夫々接合された構造、及び絶縁支持体の片面に抵抗膜及び高導電材料層が接合され、他面に高導電材料層（エッチング等により導体及び／又は電極を形成する為の）を接合した構造のものを含む。

本発明に係る抵抗付きプリント回路基板からのプリント抵抗回路板への加工において、高導電材料層のエッチング液としては公知のものを使用す

ることができ、例えばそれが銅箔等の場合、従来銅箔のエッチングに広く用いられてきた塩化第二鉄、過硫酸アンモニウム、塩化第二銅、クロム酸-硫酸混液及びアンモニアキレート系のエッチング液等が使用される。これら通常のエッチング液に対して、抵抗膜としてのスズ-ニッケル合金膜は安定であつて、腐食されて抵抗値が上昇或は変動することは殆んどない。

又、抵抗膜としてのスズ-ニッケル合金膜からの抵抗素子形成のためのエッチング加工は、特に限定するものではないが例えば先ず下記の(A)液に浸漬後、更に(B)液に浸漬することにより行われる。場合により、この順序ではエッチングが殆んど進行しないことがあるが、そのときは先ず(B)液、次いで(A)液に浸漬することによりエッチングが進行する。これは、スズ-ニッケル合金膜の成分組成と構造とに関連する現象ではないと思われるがその詳細は不明である。

特開昭54-72468(5)
エッチング液(A) : 35% 硫酸水
エッチング液(B) : 配合 95% H₂SO₄ 10.0g
60% HNO₃ 540 ml
水 6.0 g

次に、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定するものではない。

実施例1

厚さ35μの銅箔を所定寸法(18×1.5mm)に切断し、これを洗浄液(シップレイ社製ニートラ・クリーン68の濃縮液1容量に対し、水1容量の割合で希釈した液、温度40℃)に3分間浸漬した後、水洗し、更に10%硫酸水に3分間浸漬後、水洗して乾燥する。この銅箔の片面をマスキング用接層シート(日東電気工業社製SPV系224)で被覆し、20%硫酸水に3分間浸漬し、脱イオン水で洗浄した後、第1表のフッ化物系のメッキ浴I、II、IIIを用いて表中に記載の条件で電気メッキした。

第 1 表

		I	II	III
メ ッ キ 浴 組 成	SnO ₂ 2H ₂ O	48.0g/l	同 左	同 左
	NiO ₂ 6H ₂ O	150.0 "	200.0 g/l	300.0 g/l
	NaF	28.0 "	同 左	同 左
	NH ₄ HF ₂	35.0 "	同 左	同 左
	28%アンモニア水	少許(PH調整用)	同 左	同 左
メ ッ キ 条 件	温 度	65℃	同 左	同 左
	P H	3.0(25℃)	同 左	同 左
	電流密度	0.14A/cm ²	同 左	同 左
	攪 拌	な し	同 左	同 左
	陽 極	ニッケル板	同 左	同 左

メッキ時間については、各メッキ浴について125秒、200秒、300秒の3種(第3表参照)に設定して行ない、電解後は銅箔を取り出してマスキング用接層シートを剥離し、洗浄のち乾燥した。

上記メッキ操作において、銅箔周辺相当部分はメッキ膜が部分的に厚くなりシート抵抗が低くなる傾向が現われるが、前記各メッキ浴を使用した本例では各々の場合も均一電着性は良好で、抵抗膜としての有効面積は約80%であつた。

次に、メッキ処理済みの銅箔の有効面積部分を切り取り、銅箔の抵抗膜(メッキ膜)面側に、エポキシ樹脂含浸ガラスクロス(通称アリアレグ)を重ね合わせ、フミネーション用プレスにより加熱加圧して接合することにより、抵抗付きプリント回路基板を得た。

このようにして得た回路基板は、本文に既述した要領で加工してプリント抵抗回路板に形成した。但し、銅箔のエッチング条件及び抵抗膜のエッチング条件は、夫々下記条件で実施した。

銅箔エッチング条件

エッチング液：シップレイ社製ニートラエッチV-1

温度 : 52℃

PH : 7.5(25℃)

時間 : 3分 (銅箔厚さ35μ)
抵抗膜エッチング条件 (25℃のA液に浸漬後、
25℃のB液に浸漬する。)

エッチング液(A):

エッチング液(B): 配合 95% H₂SO₄ 100g
60% HNO₃ 540 ml
水 6.0 g

時間 : 第2表の通り

第2表

抵抗膜	浸漬時間	浸漬温度
メッキ	125秒のとき	1分
銅箔	200秒のとき	2分
銅箔	240秒のとき	3分

2回目の銅箔エッチング(抵抗パターン領域に相当する形状の銅箔エッチング)は、上記の銅箔エッチング条件と同様に行なった。この場合、エッチングが過剰になっても、その下の抵抗膜の腐食は殆んど進行せず、それが原因でシート抵抗が大

特開昭54-72468(6)

幅に上昇する不都合は全く見られず、エッチング選択性が非常に良好であった。

例えば、適正エッチング時間が3分程度の場合、意識的に過剰に6分間エッチングを続けても、シート抵抗の上昇は1~2%程度である。

2回目の銅箔のエッチング後、十分に水洗して乾燥し、抵抗部分にソルダーレジストインクをスクリーン印刷により塗布後、加熱硬化してプリント抵抗回路板を完成させた。

このプリント抵抗回路板の抵抗特性を、第3表に前記メッキ条件に対応させて示した。

第3表

項目	I			II			III		
メッキ時間 (秒)	125	200	240	125	200	240	125	200	240
抵抗膜組成 スズ (重量%)	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5
シート抵抗 (Ω/□) (シート抵抗バラツキ) (%)	400 (±7)	200 (±8)	100 (±8)	400 (±7)	200 (±8)	100 (±8)	400 (±7)	200 (±8)	100 (±8)
抵抗温度係数 (PPM/℃) (温度範囲 -55~+155℃)	+150 以下	+80 以下	+50 以下	+150 以下	+80 以下	+80 以下	+150 以下	+80 以下	+50 以下
耐熱特性 (部) (40℃ 恒列温度 98分 温度間360 時間後の抵抗変化率)	+0.7 以下	+0.7 以下	+0.5 以下	+0.7 以下	+0.7 以下	+0.5 以下	+0.7 以下	+0.7 以下	+0.5 以下
平均耐熱性 (部) (260℃の平均温度 240秒間温度後の抵抗変化率)	+1.0 以下	+0.7 以下	+0.5 以下	+1.0 以下	+0.7 以下	+0.5 以下	+1.0 以下	+0.7 以下	+0.5 以下

尚、表中の抵抗膜組成のスズ含量は、メッキ後の銅箔を前記抵抗膜エッチング液(A及びB)に浸漬して、抵抗膜(スズ-ニッケル合金メッキ膜)を溶解後、原子吸光法によりスズ及びニッケルを分析した値を示している。

第3表から明らかなように、メッキ浴組成の異なる3種類のメッキ浴(I、II、III)を使用しても、メッキ膜(抵抗膜)の合金組成は、非常に近似しており且つ実質的に等原子の合金組成のものが得られ、抵抗膜はほぼ同一の特性を示すことが理解される。又、各メッキ浴について、メッキ時間125秒ではメッキ膜の膜厚は約100Å程度であり、その際シート抵抗が約400Ω/□の高い抵抗値が安定して得られることは、かかる薄膜化によっても膜の平滑性が損われないことを示している。

実施例2

本例は、銅箔の片面に抵抗膜としてのスズ-ニッケル合金メッキ膜を設けるに際して、ピロリン酸系のメッキ浴を用いる以外は実施例1と同様に

して、プリント回路基板を製造し、更に加工してプリント抵抗回路板を製作した結果を示した。

本例の場合、抵抗膜の有効面積は約80%で均一電着性は良好であり、エッチング選択性も実施例1と殆んど同じで非常に良好であった。

メッキ条件及びそれに対応する抵抗回路の抵抗特性を、第4表に示した。

第 4 表

		I			II		
メッキ液組成	500g/L 2H ₂ O	10.0g/L			52.8 g/L		
	510g/L 6H ₂ O	10.0 "			同 左		
	54P ₂ O ₇ 2H ₂ O	100 "			同 左		
	ニトロエタレン	20 "			同 左		
	クエン酸ニトロニウム	10 "			同 左		
25g/L 2H ₂ O		少量 (PH調整用)			同 左		
メッキ条件	温度	50℃			同 左		
	PH	8.2 (25℃)			同 左		
	電圧電流	0.1A/dm ²			同 左		
	抵抗値	2.5			同 左		
	抵抗率	0.75Ω/μm			同 左		
メッキ時間(秒)		70	140	300	70	140	300
抵抗膜組成率(重量%)		88.2	88.8	88.9	88.2	88.8	88.8
抵抗膜エッチング時間	(4) 膜	8	4	7	8	4	7
	(分) 特徴	2	2	2	2	2	2
シート抵抗(Ω/□) (シート抵抗バラツキ) (%)		300 (±5)	150 (±4)	50 (±4)	300 (±5)	150 (±4)	50 (±4)
抵抗膜厚(μm) (抵抗膜厚-5.5→+1.25℃)		+70 以下	+60 以下	+40 以下	+70 以下	+60 以下	+40 以下
膜厚特性(%) (4.0℃ 抵抗膜厚9.5%増減時 340時間後の抵抗変化率)		+0.7 以下	+0.4 以下	+0.4 以下	+0.7 以下	+0.4 以下	+0.4 以下
平均膜厚(%) (250℃の平均増減30秒間 後の抵抗変化率)		+0.7 以下	+0.3 以下	+0.3 以下	+0.7 以下	+0.3 以下	+0.3 以下